云 南 植 物 研 究 5(4): 437—442, 1983
Acta Botanica Yunnanica

一些天然产齐墩果烷型三萜化合物的^{13}C核磁共振谱

王德祖 浦湘渝 付坚 杨崇仁
(中国科学院昆明植物研究所)

齐墩果烷型三萜是一类比较广布的化学成分，常以配糖体的形式存在于植物体中，有的并已证明具有种种的生理活性[1]。近年，^{13}C核磁共振谱已逐渐成为这类化合物结构测定的重要手段[2，3]。本文报告用26.23兆赫 WH-90FT 核磁共振波谱仪测定12个天然产齐墩果烷型三萜化合物的 ^{13}C 核磁共振谱，对各碳的化学位移进行了指定，并试图讨论这些化合物的共振讯号与化学结构之间的相互关系。

测定的化合物是：刺桐二醇 (erythrodiol)（1）、报春花甙元A (primulagenin A)（2）、玉蕊甙元C (barrintogenin C)（3）、赤小豆醇(azukisapogenol)（4）、黄豆醇(soyasapogenol) B（5）和C（6）、长春藤三醇 (hederatriol)（7）、丝石竹甙元(gypsogenin)（8）、皂树酸甲酯(quillaic acid methyl ester)（9）、表丝石竹甙元(epigypsogenin)(10)、丝石竹酸 (gypsogenic acid) (11) 以及苜蓿酸 (medicagenis acid) (12)。其中，化合物8、9、10和11是我们从金铁锁 (Psammosilene turncoidec W.C.Wu et C.Y.Wu) 中分离到的，12是从大麻药 (Dolichos falcata klein) 中分离到的。

各化合物均以重氢吡啶为溶剂，四甲基硅为内标，测定宽带去偶 ^{13}C 核磁共振谱，个别化合物还测定了偏共振去偶谱，各化合物碳的化学位移值系参考有关文献并与类似化合物相比较而予以指定的（表1）。

W.David 等[14]和K.Tori 等[5]曾分别报导用重氢氯仿测定化合物1和6以及8和9的 ^{13}C 核磁共振谱，并对各碳的化学位移进行了指定，与我们的实验结果基本一致。齐墩果烷型三萜化合物具五环骨架，各环的连接方式及立体结构如图1所示。从表1可看出上述12个化合物各类碳的共振讯号分布大致为：甲基 (CH_3) 碳在δ8.9—34.2之间，次甲基 (CH_2) 碳在δ15.5—52.0之间，亚甲基 (CH) 碳在δ39.4—56.9之间，季碳 (—C—) 在δ30.4—48.6之间，羟基碳 (C-OH) 在δ64.5—80.8之间，醛基碳 (-CHO) 在δ206.4—209.2之间，羧基碳 (-COOH) 在δ179.0—180.7之间，C_{12}双键的共振讯号在δ122.3—123.1和143.9—145.1之间。各碳的化学位移值则与该碳在不同

本文于1983年4月1日收到。

分子中的环境密切相关。对齐墩果烷型三萜衍生物的 ^{13}C 化学位移值产生影响的主要因素除环系的绝对构型外就是取代基的诱导效应和立体效应。本文测定的12个化合物均为齐墩果烷-12-烯-18-β-3-ol 衍生物，各化合物的结构与 ^{13}C 化学位移值的相互关系，通过比较，可概括如下：

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8
1	H	H	H	H	CH_3	CH_3	CH_2OH	CH_3
2	H	OH	H	H	CH_3	CH_3	CH_2OH	CH_3
3	H	OH	OH	OH	CH_3	CH_3	CH_2OH	CH_3
4	H	H	H	H	CH_3	CH_2OH	CH_3	COOH
5	H	H	H	β-OH	CH_3	CH_2OH	CH_3	CH_3
6	H	H	△		CH_3	CH_2OH	CH_3	CH_3
7	H	H	H	H	CH_2OH	CH_3	CH_2OH	CH_3
8	H	H	H	H	CHO	CH_3	COOH	CH_3
9	H	OH	H	H	CHO	CH_3	$COOCH_3$	CH_3
10	H	H	H	H	CH_3	CHO	COOH	CH_3
11	H	H	H	H	COOH	CH_3	COOH	CH_3
12	OH	H	H	H	COOH	CH_3	COOH	CH_3

一、羟基取代效应

化合物12和11，2和1、9和8以及5和1相比较表明，这些齐墩果烷型三萜衍生物母核的羟基取代使α位碳向低场位移 43.2—51.4ppm，β位碳向低场位移 0.2—11.1ppm，γ碳的位移则在（-1.4)-(+1.2) ppm之位间，均符合羟基取代诱导效应的一般规律[6]。化合物5的 C_{22} 位β羟基为竖键取代，由于1，3-效应的影响，使 C_{30} 位竖键甲基向低场位移5.1ppm。（表2）。

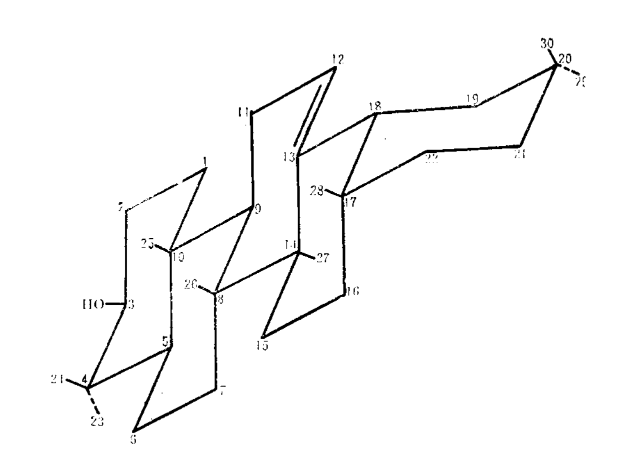


图1　齐墩果烷型三萜骨架的立体结构。

表1 齐墩果烷型三萜化合物1—12的^{13}C 核磁共振化学位移（δ值）

		1	2	3	4	5	6*	6	7	8	9	10	11	12
1	38.6	39.1	39.2	39.3	38.9	38.9	38.4	38.5	39.0	38.5	38.1	33.2	39.0	44.9
2	27.2	28.1	28.1	28.0	28.4	28.3	27.7	28.1	27.7	28.2	27.0	21.0	28.2	71.4
3	79.0	78.1	78.1	78.6	80.1	80.1	80.8	80.1	73.6	71.7	71.8	72.7	75.4	75.6
4	38.8	39.4	39.4	39.3	43.2	43.1	42.3	43.3	42.8	48.0	48.1	43.8	51.9	52.0
5	55.2	55.8	55.9	55.8	56.3	56.3	55.9	56.4	48.7	56.2	55.3	52.0	54.4	53.7
6	18.4	18.8	18.8	19.4	191.	19.1	18.5	19.2	18.6	21.0	20.7	15.5	21.6	21.3
7	32.6	33.0	33.5	33.2	33.3	33.5	33.3	33.4	32.7	33.3	32.8	32.8	33.2	33.2
8	39.8	40.1	40.1	40.1	40.1	40.0	39.5	39.4	40.1	40.1	39.8	40.3	40.1	40.1
9	47.6	48.1	48.4	48.2	48.0	48.1	47.8	48.1	48.1	47.7	46.7	47.7	48.3	48.7
10	36.9	37.6	37.3	37.2	37.4	37.0	36.7	37.4	37.6	36.2	35.4	36.7	36.8	36.7
11	23.6	23.9	24.9	23.8	23.5	23.6	23.8	23.6	23.9	23.8	23.3	23.7	23.8	23.7
12	122.3	122.5	122.4	123.1	122.9	122.4	122.4	123.1	122.5	122.3	122.3	122.4	122.4	122.4
13	144.2	145.1	145.3	143.9	144.6	144.8	144.4	144.9	145.1	144.9	143.1	144.8	144.8	144.7
14	41.7	42.1	41.0	41.2	41.9	42.3	42.8	44.3	42.1	42.2	41.3	42.0	42.1	41.8
15	25.6	26.1	37.2	36.6	26.0	25.6	25.6	25.9	26.1	26.5	35.9	26.1	27.7	28.1
16	22.0	22.8	74.2	77.2	27.2	28.7	29.9	30.2	22.8	23.8	74.7	23.7	23.8	23.7
17	36.9	37.3	47.6	47.2	32.8	38.0	35.0	35.6	37.1	46.6	48.7	46.4	46.6	46.5
18	42.3	42.8	42.1	42.0	41.5	42.3	46.0	46.7	42.8	42.0	40.6	42.0	41.9	41.8
19	46.5	47.1	47.3	47.2	46.6	46.8	46.4	46.7	47.1	46.6	46.4	46.5	46.6	46.5
20	31.0	31.8	31.3	30.4	42.8	32.5	33.2	33.9	31.8	30.6	30.4	30.9	30.9	30.8
21	34.0	34.7	34.8	78.0	36.5	45.3	134.3	134.5	34.7	34.2	35.4	34.2	34.2	34.1
22	31.0	31.2	30.8	67.8	30.0	75.5	136.1	136.5	31.2	32.6	30.8	32.8	33.2	33.2
23	28.0	28.7	28.7	28.7	24.1	24.0	24.6	25.1	68.2	207.2	206.4	28.2	180.6	179.9
24	15.5	16.5	16.6	16.5	64.5	64.5	64.5	64.5	13.0	9.6	8.9	209.2	12.2	13.4
25	15.5	15.7	15.7	15.8	16.2	16.2	16.1	16.0	16.1	15.7	15.7	14.8	16.0	16.8
26	16.7	17.0	17.2	16.9	16.9	17.1	16.9	17.7	17.0	17.3	16.9	17.5	17.3	17.2
27	25.9	26.1	27.4	27.4	26.4	26.4	26.1	26.5	26.1	27.0	26.0	26.4	26.1	26.1
28	69.7	68.7	70.2	68.3	28.4	28.7	28.0	20.6	68.6	180.2	177.5	180.0	180.1	180.7
29	33.2	33.4	33.5	34.2	179.0	30.8	31.4	31.5	33.4	33.3	32.3	33.2	33.2	33.2
30	23.6	23.9	23.9	18.7	20.0	28.7	22.4	22.2	23.9	23.8	24.6	23.7	23.8	23.7
$COOCH_3$											51.9			

* 据文献[4]

表2 羟基取代效应 (ppm)

	C_3—βOH $\Delta\delta_{12-11}$		C_{16}—αOH $\Delta\delta_{2-1}$		C_{16}—αOH $\Delta\delta_{9-8}$	
α效 应	C_2	+43.2	C_{16}	+51.4	C_{16}	+50.9
β效 应	C_1	+5.9	C15	+11.1	C_{15}	+9.4
	C_3	+0.2	C17	+10.3	C_{17}	+2.1
r效 应			C_{14}	-1.1	C_{14}	-0.9
			C_{18}	-0.7	C_{18}	-1.4
			C_{22}	-0.4	C_{22}	+1.2

化合物3是多羟基取代的一个例子，其C_{21}和C_{22}邻位羟基均为α构型，C_{21}羟基为竖键取代从而与C_{16}位的竖键α羟基形成分子内氢键，使二者电负性增强，造成C_{16}位和C_{21}位均较C_{23}位向低场位移约10ppm，且对β位和r位碳的影响也与取代基诱导效应的一般规律不尽一致。

二，C_{23}和C_{24}偕二甲基上的取代效应

齐墩果烷型三萜骨架A环C_4位上的C_{23}和C_{24}偕二甲基由于立体构型的不同，二者被含氧基团取代后对周围碳的影响也有明显差异。C_{23}位横键甲基被伯羟基取代后使C_3位和C_5位向高场位移，而C_{24}位竖键甲基的伯羟基取代则使这两个碳向低场位移（图2）。化合物8和1与10和1相比较，C_{24}位竖键醛基讯号出现在δ209.2，较C_{23}位横键醛基讯号（δ206.4—207.2）更为低场，它们对C_4位的低场诱导效应也不一致，C_{24}位竖键醛基取代为+4.4ppm，C_{23}位横键醛基取代为+8.6—8.7ppm。此外，由于1，3-效应的作用，C_{24}位竖键醛基取代还使C_2和C_6位的共振讯号明显向高场位移。化合物11和12为C_{23}位横键羧基取代，羧基碳的共振讯号出现在δ179.9—180.6，对C_4位的低场位移效应为12.5—12.6ppm。此外，C_{23}或C_{24}位的含氧取代对偕碳甲基的位移也有明显的影响。如C_{23}或C_{24}位伯羟基取代均使偕位甲基向高场位移3.5—4.6ppm；C_{23}位横键醛基取代使C_{24}位甲基向高场位移6.9—7.6ppm，而C_{24}位竖键醛基取代后C_{23}位甲基仅向高场位移0.5ppm左右；C_{23}位横键羧基取代也使C_{24}位甲基向高场位移3.1—4.4ppm。以上表明，C_{23}和C_{24}偕二甲基的含氧取代，不仅取代基团上的碳（伯羟基、醛基、羧基等）有特征的化学位移范围，而且使齐墩果烷骨架上与其相靠近的一些碳的共振讯号也发生了明显的有规律的位移（图2）。

三、C_{28}位甲基的含氧取代效应

C_{28}位甲基的化学位移通常为δ28.0—28.7，此时C_{17}位为δ32.5左右。若C_{28}位甲基被伯羟基取代，羟基碳低场位移在δ68.3—70.2之间，C_{17}位也向低场位移至δ37.1—37.3；若为羧基取代，羧基的共振讯号为δ180.0—180.7，C_{17}位则向低场位移至δ46.5左右，羧基甲酯化使C_{28}位向高场位移约2.5—3.2ppm。

四、C_{29}位甲基的羧基取代效应

化合物4的C_{29}位甲基被羧基取代后，羧基碳的共振讯号为δ170.0，C_{30}位的偕甲基

向高场位移约+3.9ppm，C_{20}位则向低场位移11.0ppm，与G.S. Ricca等报导的这一位置上的羧甲酯取代效应类似。此外C_{19}和C_{21}位也有不同程度的位移。

刺桐二醇等样品承上海中医学院王惠康同志惠赠，特此致谢。

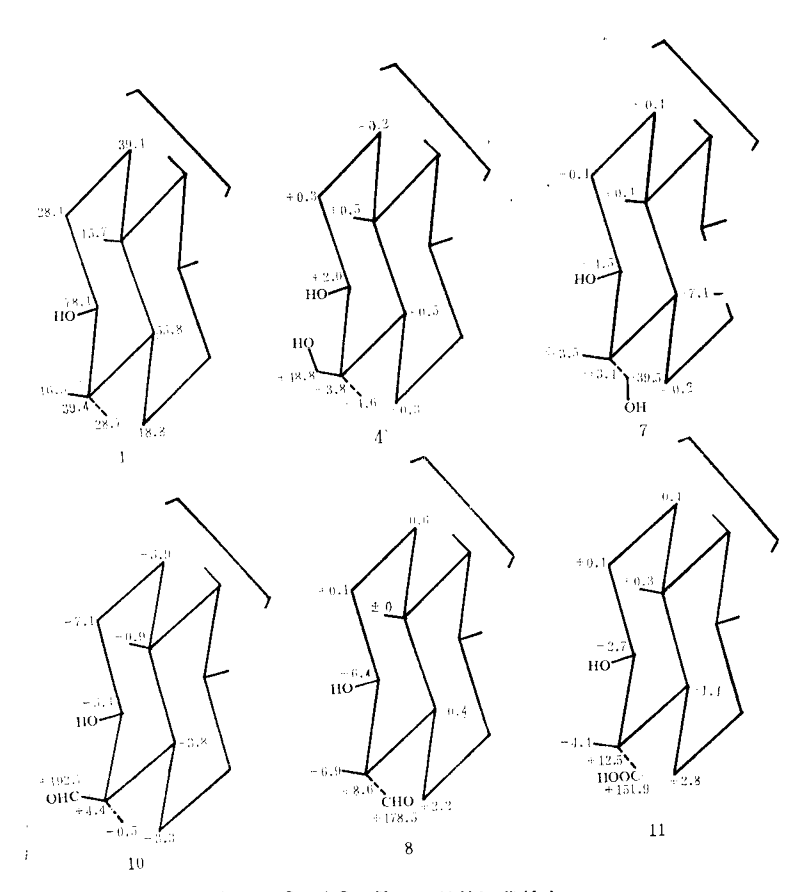


图2　C_{23}和C_{24}偕二甲基的取代效应

参　考　文　献

〔1〕 庄司顺三，1981：皂甙的化学和生物学活性，化学的领域（日），35(6)：414.

〔2〕 Ricca,G.S. et al.,1978: Carbon-13 NMR spectra of some pentacyclic Triterpenoids with olean-12-ene and 18α-olean-12-ene skeleton, *Org.Magn.Reson.*11(4): 163.

〔3〕 Gonzalez, A.G. et al., 1981: ^{13}C NMR spectra of olean-18-ene derivatives, *Phytochem.*20(8): 1919.

〔4〕 Nes, W.D.et al., 1981:The location of the methoxylol groups in sapogenol C and errthrodiol and its biosynthetic significance, *Phytochem.* 20(9): 2299.

〔5〕 Tori, K. et al., 1974: Carbon-13 NMR spectra of olean-12-enes, *Tetrahedron Lett.* (48):4227.

〔6〕 Levy, G.C. and G.L. Nelson, 1972:"Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists", Wileg-Interscience, New York.

^{13}C NMR SPECTRA OF SOME NATURAL TRITERPENES OF OLEAN-12-ENES

Wang Dezu, Pu Xiangyu, Fu Jian and Yang Tsungren

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract

^{13}C NMR signals of twelve natural triterpenes of olean-12-enes, erythrodiol (1), primulagenin A(2), barrintogenin C (3), azukisapogenol (4), soyasapogenol B (5) and C (6), hederatriol (7), gypsogenin (8), quillic acid methyl ester (9), epigypsogenin (10), gypsogenic acid (11) and medicagenic acid (12), have been assigned, and substituent effect of oxygen-containing groups in them has been discussed.